PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-233800

(43) Date of publication of application: 27.08.1999

(51)Int.CI.

H01L 31/04

(21)Application number: 10-029730

(71)Applicant: SHARP CORP

(22)Date of filing:

12.02.1998

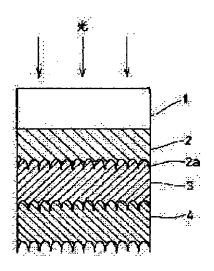
(72)Inventor: ITO SUSUMU

NAKANISHI TAKESHI KISHIMOTO KATSUSHI OUCHIDA TAKASHI TACHIBANA SHINSUKE SANNOMIYA HITOSHI

TANIGUCHI HIROSHI NOMOTO KATSUHIKO

(54) SUBSTRATE FOR SOLAR CELL, MANUFACTURE THEREOF AND SEMICONDUCTOR ELEMENT (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a highly versatile solar cell substrate material at low cost by a method wherein there is provided, on the substrate, a transparent conductive film composed of zinc oxide having recesses and projections by etching in an acid or alkali solution on the surface. SOLUTION: A ZnO film 2 (transparent conductive film) in which Ga atoms of about 2 × 1021 cm3 as impurities are doped is formed on a glass substrate 1, having a film thickness of about 800 nm, and the substrate 1 is dipped in an acetic acid aqueous solution at 25° C and left stand for 210 sec., and the substrate 1 is dipped in flowing water to stop an etching reaction. Then, a film thickness of the ZnO film 2 is decreased to average 400 nm to form a recessed and projected shape 2a. A p-type amorphous silicon carbon film, a buffer layer of an amorphous silicon carbon film, an i-type amorphous silicon film, and an n-type amorphous silicon film 3 are laminated on the obtained substrate 1 to form an indium oxide tin/silver film as a rear electrode 4. Accordingly, short-circuited current density is remarkably enhanced by light diffusion effects by the transparent conductive layer having recesses the projections on the surface, and conversion efficiency of a solar cell is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against xaminer's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

盂 华 噩 (12) QA (19) 日本因称群庁 (1 b)

(11)特許出歐公區商与 (4) (4

特開平11-233800

(43)公開日 平成11年(1999) 8 月27日

H01L 31/04 **欧别配** H01L 31/04 (51) Int CI.

武 6 **₩** 存在間末 未間求 間求項の扱10 OL

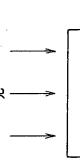
-			
(21) 出四卷号	传四平10—29730	(71) 出5人 00005049	
			シャープ株式会社
(22) 併四日	平成10年(1998) 2月12日		大阪府大阪市阿倍班区县池叮22422号
		(72) 発明者	400 日 1
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22巻22号 シ
			ヤーブ株式会社内
		(72) 発明者	中間 江
			大阪府大阪市阿倍野区長池叮22522号 シ
			ヤーブ株式会社内
		(72) 発明者	岸本 克史
			大阪府大阪市阿倍亞区長池叮22番22号 シ
			ヤーブ株式会社内
	,	(74)代理人 弁理士	弁理士 野河 信太郎
			以本国になく

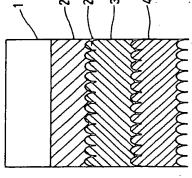
太四日池用基板、その頃造方法及び半切体表子 (54) [発明の名称]

【課題】 光拡散効果により高い変換効率を有する太陽

【解決手段】 基板上に、表面に酸又はアルカリ溶液で のエッチングによる凹凸を有する透明導電膜を備えてな **電池用基板を提供することを目的とする。**

5 太阳電池用基板





[特許請求の範囲]

のエッチングによる凹凸を有する酸化亜鉛からなる透明 【翻求項2】 凹凸が、0.1~1.2 mmの高さを有 し、0.1~10 µmのビッチを在する糖状項1記数の 【翻求項1】 基板上に、表面に数又はアルカリ溶液で 導電膜を備えてなることを特徴とする太陽電池用基板。 太陽電池用基板。

含有する2 n O 膜である鯖水項1又は2 記载の太陽電池 【開求項3】 - 均電膜が、Ga又はA1を不純物として

歯層膜である欝水頃1~3のいずれか1つに記憶の太陽 驻池用基板, けてC独配向性が高くなる翻求項4記数の太陽電池用基 【構求項6】 基板上に酸化亜鉛からなる透明等電膜を グすることにより表面に凹凸を形成することを特徴とす る請求項1~5のいずれか1つに記載の太陽電池用基板 形成し、該過明導電膜を酸又はアルカリ溶液でエッチン の製造方法。

酢酸、蟻酸の1種又は2種以上の混合物である鯖末項6 【構求項7】 酸溶液が、塩酸、硫酸、硝酸、フツ酸、 記載の太陽電池用基板の製造方法。

臨以上の混合物である請求項6記数の太陽電池用基板の 【鯖求頃8】 アルカリ溶液が水酸化ナトリウム、アン モニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム 1 種又は 2 製造方法。 【精水項9】 基板上に透明導電膜を形成した後、かつ エッチングする前にアニールする鯖水項 6 記载の太陽電 池用基板の製造方法。

類求項1~5のいずれかに記載の太陽 電池用基板上にアモルファスシリコン又はアモルファス シリコン合金のp層、i層及びn層が形成され、さらに 核n屑上に導電層が積層されてなる半導体素子。 【発明の詳細な説明】 [魏永四10]

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は太陽電池用基板、そ の製造方法及び半導体素子に関する。

太陽電池の効率を上げるため、光拡散にて短絡光電流密 度を高める検討がなされている。これに使用される材料 いられており、このようなガラス基板は、通常、ガラス として、主に、SnO2テクスチャー付ガラス基板が用 基板上に常圧CVD法によりSn02膜を形成すること 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、

【0003】 しかし、この方法ではプロセス的には簡便 な方法であるが、膜厚分布による斑が発生しやすいとい う問題がある。また、製造コストが高く、量産性に欠け

こより得られる。

されたものであり、低コストで汎用性に富む太陽電池用 5ため、太陽電池用の基板として使用して太陽電池を量 **啻するのには適していない。本発明は上記課題に鑑みな** の基板として好適に使用することができる材料を提供す ることを目的とする。

[0004]

陽馆池用基板が提供される。また、基板上に酸化亜鉛か に、表面に散又はアルカリ溶液でのエッチングによる凹 凸を有する酸化亜鉛からなる透明等電膜を備えてなる太 らなる透明導電膜を形成し、該透明導電膜を酸又はアル カリ溶液でエッチングすることにより表面に凹凸を形成 【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上 する上記太陽電池用基板の製造方法が提供される。

ン合金のp層、1層及びn層が形成され、さらに核n層 [0005]さらに、本発明によれば、上記太陽電池用 基板上にアモルファスシリコン又はアモルファスシリコ 上に母館層が積層されてなる半導体素子が提供される。 0000 【発明の実施の形態】本発明の太陽電池用基板に使用さ れる基板としては、通常、基板として使用されるもので あれば特に限定されるものではなく、ガラス基板、ステ のからなる樹脂基板は、金属基板に200℃以上の温度 に耐えられる樹脂が塗布された基板、樹脂基板に金属層 ファ層等又はこれらが組み合わされて形成された基板で あってもよい。 基板の厚さは特に限定されるものではな ド、ポリヒニル毎の200℃程度の温度に耐えられるも 金属や半導体等による他の導電膜あるいは配線圏、バッ **が形成された基板等、種々のものか挙げられる。なお、** この基板は、基板の利用糖様に応じて、さらに絶緑膜、 いが、道当な強度や重量を有するように、例えばの. ンレスあるいはアルミニウム等の金属基板、ポリイミ

[0007]基板上に備えられる数化亜鉛からなる透明 b、化学式 Z n O x (0.8 ≤ x < 1)で扱される。近 明な導電膜としては、他にSn02 、IT0等が挙げら **専電膜は、通常電極として使用される通明な導電膜であ** る半苺体素子周の形成では、過元性の水素プラズマ気体 例えばスパッタリング法、CVD法、電子ピーム蒸犂法 **等により形成することができるが、なかでもスパッタリ** れるが、広く一般に行われているプラズマCVD法によ にさらされるために、導電膜が耐ブラズマ性を持つこと ング法が好ましい。膜厚は特に限定されるものではない **が重要である。よって、酎プラズマ性という観点から、** 特にZnOx が好ましい。この導電膜は、公知の方法、 ~30mm程度であることが好ましい。

【0008】この透明等電膜の表面には、凹凸か形成さ れている。凹凸は、可視光節域の光の波長程度、0.1 ~1. 2 mm程度の高さを有していることが好ましく、 より好ましくは、0. 1~1. 0 Am程度、さらに好ま しくは、可視光領域の光の波長の半分程度、0.1~ b、例えば、0.1~2µm程度が挙げられる。

8

明導電膜には不純物が、例えば、5×10²⁰~5×10 【0009】また、透明導電膜は、Ga又はA1を不純 よ、イオン注入、不純物拡散法等により含有させること げできる。また、スパッタリング法に用いるターゲット こはじめから含有させてもよい。この際、形成された通 【0010】さらに、この過明等低膜は、1層で形成さ れていてもよいし、2 層以上の積層膜で形成されていて 基板に遠い層から近い層にかけて C軸配向性が連続的に い。ここで、C軸配向性が高いとは、X線回折法で得ら れる結晶による回折ピークで2 n O 膜のC軸配向を示す (001) 方位のピークの積分強度の割合か70%以上 21cm-3程度の過度で含有されていることが好ましい。 **もよい。2 層以上の積層膜で形成されている場合には、** 各層の結晶状態が異なることが好ましい。具体的には、 又は段階的に高くなるように形成されることが好まし **めとして含有していることが好ましい。これら不純物** 0. 1~10μmのビッチを有することが好ましい。 0. 6 μm程度の高さを有している。また、凹凸は、 の場合を意味する。

を以下に説明する。まず、上述したように基板上に透明 が好ましい。アルカリ溶液は、1面量%~10m量%程 【0011】本発明における太陽電池用基板の製造方法 **専電膜を形成する。次いで、この通明等電膜を酸又はア** ルカリ帝液でエッチングすることにより表面に凹凸を形 は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟷酸等 の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも塩 数、酢酸が好ましい。また、アルカリ溶液としては、水 酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化 る。なかでも水酸化ナトリウムが好ましい。これら酸溶 強は、例えば0.05即量%~5即量%程度の過度で使 用することができ、特にこれらのうち比較的弱い酸の場 合には、0.1四量%~5国量%程度の遺度であること カルシウム等の1種又は2種以上の混合物が挙げられ 成する。この際に使用することができる酸溶液として 度の遺度であることが好ましい。

[0012] なお、本発明の方法においては、透明導電 れの雰囲気中で行ってもよく、圧力は特に限定されない アニール温度は、例えば、180~700℃程度の温度 **摸を形成した後、エッチングする前に、アニールしても** よい。アニールは、炉アニール、コンベアアニール毎の 中、窒素ガス等の不活性雰囲気中、酸素雰囲気中のいず b、例えば、0.0 1~1 0 0 m T o r r の圧力範囲が 【0013】また、本発明における半草体素子は、主と して上記で太陽電池用基板として挙げられている表面に 透明時電間を備えた基板上に、アモルファスシリコン又 はアモルファスシリコン合金のp層、i 層及びn層、導 **電層が積層されてなる。なお、基板上に形成された透明** 挙げられる。また、真空中でアニールを行ってもよい。 方法により行うことができる。また、アニールは大気 範囲で、10~180分間程度行うことが好ましい。

る各層の間にはシリコンによるパッファ層や中間層等を い。また、アモルファスシリコン合金の禎啓配を構成す 形成してもよい。さらに、アモルファスシリコン合金と **導電層との間にも透明電極層やその他の導電層を形成し 導電層とアモルファスシリコン合金の積層層との間に、** 金属による電極層やその他の靭電層等を形成してもよ

法、例えばCVD法等の方法により通常の膜厚、通常の 不純物種、不純物資度で形成することができる。上記半 **尋体素子の具体的な構成としては、例えば、ガラス基板** 上に透明電極層が形成された本発明の太陽電池用基板の もの、金属基板、樹脂基板上に金属膜が形成されて構成 された基板上に透明電極層が形成された本発明の太陽電 としては、ZnOのほか、SnO2 、ITO等を使用す ることができる。また、金属膜としては、通常電極とし て使用できる導電膜、例えば、金、白金、銀、銅、アル **アスシリコン合金の禎層層を構成する各層は、公知の方** 上に、アモルファスシリコン又はアモルファスシリコン の上に透明等電層及び金属膜からなる電極層を形成した **池用基板の上に、アモルファスシリコン又はアモルファ** し、さらにこの上に透明電極層からなる電極層を形成し 合金のp層、i層及びn層をこの頃で形成し、さらにこ たもの等が挙げられる。ここで、アモルファスシリコン 又はアモルファスシリコン合金上に形成する透明導電風 半導体素子の使用態様に応じて適宜選択することかでき 【0014】上述のアモルファスシリコン又はアモルフ ミニウム等を使用することができる。これらの膜厚は、 スシリコン合金のn層、i層及びp層をこの頃に形成

[0015]

この際、基板1の温度を150℃に保持し、アルゴン圧 上に、不純物としてGa原子を2×10²¹cm-³程度ド ープした2n0膜2(透明苺電膜)をマグネトロンスパ カ6mTorr、投入パワー密度2.5W/cm²とし た。成膜された2n0膜2のシート抵抗は60で、可視 図 1 に示したように、遊光性絶縁性基板として厚さ 1~ ッタリング法により、膜厚800mm程度で成膜した。 4 mm程度のガラス基板1を使用し、このガラス基板 光領域での遊光性は80%以上であった。 [発明の実施の形態] 実施例1

[0016]次いで、25℃に液温を保持した1囲量% の酢酸水溶液に得られた基板1を浸した後、水溶液を2 チング反応を停止させた。このエッチングにより、80 平均膜厚400nmに減少し、シート抵抗が120とな った。この2 n O 膜 2 の 膜表面を走査電子顕微鏡で詳細 に観察すると、表面に直径200nm~800nmの円 ことが確認された。また、この2n0膜2における波長 10秒間静置した。その後、基板1を流水に浸し、エッ 形の穴が無数に存在し、凹凸形状2mが形成されている 0 nmであった2n0膜2の膜厚がエッチングによって

600nmの光に対するヘイズ率を測定すると、18%

質シリコンカーボン膜のバッファ層、膜厚450mmの

i 型非晶質シリコン模及び膜厚30mmのn型非晶質シ

ズマCVD法により、水素化非晶質シリコン模3を成膜 した。この水素化非晶質シリコン膜 3 は、膜厚 1 2 n m 【0017】このようにして得られた基板1上に、プラ

のp型非晶質シリコンカーボン膜、膜厚15mmの非晶

S I H.

P 図茶のはション・なな ズメファロー・ ・ 図茶のエッコンロー ・ 図茶のエッコンロー ・ 図茶のエッコンロー

リコン膜 3 を積層することにより形成した。各膜の成膜 を測定して、太陽電池としての特性を評価した。その結 **導電膜として酸化錫を熱CVD法により形成して薄膜太** 1. 5 (標準太陽光スペクトル)の下で電流一電圧特性 果を表2に示す。なお、上記と同様のガラス基板に透明 a į E 2222 PH, 1113 条件を表1に示す。 В, Н. [0 0 1 8] اااہ [表1] н. 2222 CH. 201

【0019】続いて、得られた水素化非晶質シリコン膜 3上に、スパッタリング法により、裏面電極4として酸 化インジウム鍋/銀膜を膜厚 6 0 nm/5 0 0 nmで形 ラス基板1を用い、2 n O膜を酢酸で処理しなかった場 成し、薄膜太陽電池を作製した。また、上記と同様のガ 合の薄膜太陽電池を比較例1として作製した。

陽電池を作製したものを従来例として示す。

[0021]

0.00 曲位因子 200 超越红斑 四数位用 [表2] 3 (aA/ca³) 25.0 [0020] 得られた薄膜太陽電池を、それぞれ、AM ZnO, 醉四烟型 ZnO, 未购型 D化档 计同位单元内

更自然中 8

> 12. 1mA/cm² から16. 7mA/cm² に上昇 【0022】実施例1の薄膜太陽電池では、短絡電流が しており、40%程度改善していることがわかる。ま

太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短 線因子の低下分を補い、全体として従来例の薄膜太陽電 た、変換効率が7. 3%から 1 0. 0 %になり、透明電 極の酸エッチングによる基板凹凸によって、確実に薄膜 る。さらに、従来例と比較した場合にも、特性において 格電流が増加することによる改善が大きいことがわか それを上回る結果が得られた。短絡電流の増加分か、 他に比較して良好な特性を有することかわかる。

を2×10²¹cm⁻³程度ドーブした2n0膜をマグネト にて成膜した。得られたZnO膜のシート抵抗は5.5. 【0024】次いで、25℃に液温を保持した0.5<u>単</u> 実施例 1 と同様のガラス基板上に不純物としてG8原子 た。この際、基板の過度を300℃に保持し、アルゴン 圧力を3mTorr、投入パワー密度2.5W∕cm² ロンスパッタリング法で、膜厚500nm程度で成膜 | Ωで、可視光領域での過光性は80%以上であった。

された。また、このZnO膜における波長600mの 反応を停止させる。このエッチングにより、500mm であった Z n O 膜の膜厚がエッチングによって平均膜厚 の際の2n0膜の膜表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察 **が無数に存在し、凹凸形状が形成されていることが確認** 200mmに減少し、シート抵抗が140となった。こ すると、表面に直径300nm~400nmの円形の穴 【0025】このようにして得られた基板上に、実施の 光に対するヘイズ率を測定すると、18%であった。

1と同様の方法で同様の水素化非晶質シリコン膜を成膜 した。続いて、得られた基板上に、実施例1と同様の方 た。また、上記と同様のガラス基板を用い、2 n O 膜を 塩酸で処理しなかった場合の蒋膜太陽電池を比較例2と 法で、同様の裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製し して作製した。

[0023] 実施例2

【0026】得られた薄膜太陽電池をAM1.5(標準 太陽電池としての特性を評価した。その結果を扱3に示 太陽光スペクトル)の下で電流一電圧特性を淘定して、

[0027]

量%の塩酸に得られた基板を浸した後、60秒間水溶液 を静置した。60秒後、基板を流水に浸し、エッチング

3

	100円 対策	西部南京	開放電圧	9	克拉拉甲
		(m/cn²)	S		8
東西側 2	_		8	0. 71	10.4
元次 京米 全分	ZnO、朱処理 酸化酶	22.0	0.8 0.87	0. 72 0. 72	46.

2.0mA/cm²かち16.8mA/cm²に上昇 線因子の低下分を補い、全体としては従来例による薄膜 [0028] 実施例2の薄膜太陽電池では、短絡電流が た、変換効率が1.4%から10.4%になり、透明電 **蚤の酸エッチングによる基板凹凸によって、確実に薄膜** 太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短 5。さらに、従来例と比較した場合にも、特性において それを上回る結果が得られた。短絡電流の増加分が、曲 太陽電池に比較して良好な特性を有することがわかる。 しており、40%程度改善していることがわかる。ま 谷電流が増加することによる改善が大きいことがわか 【0029】実施例3~7

契施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板 上に透光性絶縁性基板として厚さ1~4mm程度のガラ ス基板を使用し、このガラス基板上に不純物としてGa 原子を2×10²¹cm−³程度ドープした2n0膜をマグ

定した。その結果を表4に示す。なお、酢酸水溶液に浸 ネトロンスパッタリング法で、膜厚800mm程度で成 **膜した。この際、基板の過度を150℃に保持し、アル** ゴン圧力を6mTorr、投入パワー密度2.5W/c m² として成膜した。得られたZnO膜のシート抵抗は の際、酢酸水溶液に浸す時間を30から240秒間の範 田とした。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応 を停止させる。このエッチングにより、得られた基板の シート抵抗、波長600mmの光に対するヘイズ率を選 **【0030】次いで、25℃に液過を保持した1班量%** の酢酸水溶液に得られた基板を浸した後、静置した。こ 60で、可視光領域での過光性は80%以上であった。 **す時間が210秒間の場合は実施例1と同様である。** [0031]

[表4]

宏被给事 (%)	
短路電流 (m//cm²)	11.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.2.
く イギ (%)	2288600
/ (ログ (D)	92898
15.5% 時間 (後)	70000014 7000000
	比束虫变变变变变性 医角结结结结结结结结结结结结结结结结结结结结结

[0032] 得られたZnO膜の装面を走査電子顕微鏡 で詳細に観察すると、表面に直径200nm~800n に、実施例1と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリ mの円形の穴が無数に存在して、凹凸形状が形成されて いることが確認された。このようにして得られた基板上 コン膜を成膜した。

[0033]続いて、実施例1と同様の方法で、同様の 裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。得られた 海膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の 下で電流一電圧特性を測定して、太陽電池としての特性 を評価した。その結果を表4に示す。

【0034】エッチング時間を長くすることで、ヘイズ まで増加することがわかった。また、ヘイズ率が18% こなっとところで、変換効率が10.0%で殷大値をと り、その後、若干ではあるが低下し始めた。これは短絡 ¥は段大19%まで、短絡電流は16.8mA/cm²

ズマCVD法による水素化非晶質シリコン膜の成膜条件 とができる。さらに、従来例と比較した場合にも、広い 範囲のエッチング条件で良好な特性を有することがわか を最適化することによりさらなる特性向上を期待するこ 電流以外の開放電圧、曲線因子が低下したためで、ブラ

実施例 1 と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板 [0035]実施例8~9

上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm-³程度ドー プした2n0膜2をマグネトロンスパッタリング法で条 【0036】成膜された各膜の可視光領域での透光性は 件を変えて成膜した。この際の成膜条件を表5に示す。 80%以上であり、シート抵抗は表5のとおりであっ

[0037] [表5]

れた基板上に、実施例1と周様の方法で、同様の水素化 非晶質シリコン膜を成膜した。

困した。その後、基板を流水に潰し、エッチング反応を

【0038】次いで、25℃に液温を保持した0.5型 量%の塩酸に得られた基板を浸した後、塩酸水溶液を静 停止させる。得られた基板のシート抵抗及び波長600 nmの光に対するヘイズ率を測定した。その結果を表ら

拉瑟羅克 (n n)

气力密度

ArEカ

9

(W/cm³)

(alorr)

, ca

000 g

導膜太陽電池をAM1.5 (標準太陽光スペクトル)の [0040]続いて、実施例1と同様の方法で、同様の 裏面電極を形成し、導膜太陽電池を作製した。得られた 下で電流一電圧特性を測定して、太陽電池としての特性 を評価した。その結果を表6に示す。

[0041] [兼6]

で詳細に観察すると、実施例の膜表面には直径300n

形成されていることが確認された。このようにして得ら

【0039】この際の2n0膜の表面を走査電子顕微鏡 m~400nmの円形の穴が無数に存在し、凹凸形状が

	1747/	シート 抵抗 (0)	ヘイス・8年(米)	短格電流 (mA/cm²)	表数数 (%)
286	3 0 1 0 5	2 8 7 9	1 8 2 4 1 2	16. 7 16. 9 15. 7	10. 4 9. 5

[0042] 表6の結果からは、ZnO膜の広範な成膜 基板表面に凹凸が形成され、これに起因する光り閉じ込 め効果によって短絡電流を増大させ、薄膜太陽電池の特 条件において、ZnO膜の酸によるエッチングによって 性改善に効果があることを示している。

[0043] 実施例10

上に不純物としてGa原子を2×10²¹cm-³程度ドー 50℃に保持し、アルゴン圧力を6mTorr、投入パ ワー密度 2.5W/cm² として成膜した。成膜された ZnO膜のシート抵抗は6Ωで、可視光節域での過光性 **契施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板** プした2n0膜をマグネトロンスパッタリング法で、膜 厚800nm程度で成膜した。この際、基板の過度を 1 は80%以上であった。

した。その後、基板を流水に浸し、エッチング反応を停 [0044] 次いで、25℃に液温を保持したアルカリ 性の水溶液に得られた基板を480秒間浸した後、静置 上させる。なお、ここで使用したアルカリ性の溶液は、

NH3 :H2 O2 :H2 O=1:1:2 0の組成比を有 する溶液を使用した。このエッチングにより、800n mであった膜厚をエッチングによって平均膜厚500n nの膜表面を走査電子顕微鏡で詳細に観察すると、表面 ごは直径200nm~800nmの円形の穴が無数に存 在し、凹凸形状が形成されていることが確認された。ま mに減少し、シート抵抗が10gとなった。この際のZ た、2n0膜における波長600nmの光に対するヘイ **ズ率を測定すると、14%であった。**

1 と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成 膜した。続いて、実施例1と同様の方法で、回様の裏面 電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。何られた薄膜 太陽電池をAM1.5(標準太陽光スペクトル)の下で **電流一電圧特性を測定して、太陽電池としての特性を評** [0045]このようにして得られた基板上に、実施例 価した。その結果を表了に示す。

[0046]

经存货 8 0.69 田鶴因子 ZnO、7449処理 16.0 0.86 西部集演 医女鼻肝 S (m/cm²) **非常压剂阻率**

2. 1mA/cm² から16. 0mA/cm² に上昇し **ルカリエッチングによる基板凹凸によって、確実に薄膜** [0047]実施例の薄膜太陽電池では、短絡電流が1 変換効率が7、3%から9、5%になり、透明電極のア ており、30%程度改善していることがわかる。また、

太陽電池の特性が向上することが確認された。特に、短 絡電流が増加することによる改善が大きいことがわか

異筋例 1 と同様のガラス基板上に、スパッタリング法に [0048] 実施例11

特開平11-233800

いが、第二周2n0膜12gは(101)ピークが現れ ており、C铂配向性が乱れていることがわかる。これを

モデルにすると図4の断面図のように表すことができ

torr、パワー7.25kW条件で3000A成膜し より、Gaを2×10²¹cm⁻³程度の過度で含有する2 r、パワー7. 25kWで膜厚3000A成膜した。第 二層Zn0膜12bは基板温度300℃、Ar圧20m nO膜を二層積層形成した。ガラス基板に近い第一層Z n 0膜12aは基板温度150℃、Ar圧6mtor

n O膜 12 aのX線回折測定を行った。その結果を図2 [0049] 成膜後、第一層ZnO膜12b、第二層Z

[0051]

[表8]

及び図3に示す。図2及び図3に示したように第一層2 n O 膜 1 2 b は(0 0 2) ピークのみで C 独配 向性 が強

1
はない。
3
-
<u> </u>
-

ŝ

[0052] このようにして得られた基板上に、実施例 と同様の方法で、同様の水素化非晶質シリコン膜を成 曲線因子FF、変換効率カの測定を行った。得られた結 関した。続いて、契施例1と同様の方法により、同様の **裏面電極を形成し、薄膜太陽電池を作製した。何られた 英膜太陽電池に、ソーラーシミュレータによりAM1.** 5 (標準太陽光スペクトル)、 100mW/cm2の擬 以太陽光を開射し、短絡電流密度Jsc、開放電圧Voc、 果を表8に示す。

エッチング液として 3 重量%NAOHを使用した。それ エッチング液として 0.5 国量%塩酸を使用した。それ 以外は実施例 1.1と同様の方法で薄膜太陽電池を作製 以外は実施例 1.1と同様の方法で薄膜太陽電池を作製 し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。 [0053] 奥施例12 [0054] 奥施例13

それ以外は実施例1と同様の方法で薄膜太陽電池を作製 基板上に2n0を形成後、エッチングを行わなかった。 [0055] 比較例3

し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。

	ヘガギ (X)	シート 権机 (ロブロ)	相告日度 配成 (1se/aVcn²)	(/>°/)	銀行の	连数数 (%)
位位位于 及位位的 企成的 企成的 企成的 企成的 企成的 企成的 企成的 企成	98777	ක්රාක්ක්ටී කෙලට ආණ	7.7.7.7.6 6.9 9.9	0.00 0.88 0.98 0.88 0.08	40000 40000	202-8 902-8

1と同様の方法で、同様の裏面電極を形成し、薄膜太陽 [0060] このようにして得られた基板上に、実施例 11と同様の方法で、同様のp層、i層及びn層からな る水素化非晶質シリコン膜を成膜した。続いて、実施例 **電池を作製した。得られた蔣膜太陽電池に、ソーラーシ** ル)、100mW/cm2の疑似太陽光を照射し、短絡 ミュレータにより A M 1. 5 (標準太陽光スペクト

し、同様に評価した。得られた結果を表8に示す。

【0056】比较例4

Sn02テクスチャー付ガラスを基板として使用し、こ の上に実施例1と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、 同様に評価した。得られた結果を畏8に示す。

[0057]実施例14

奥施例1と同様のガラス基板を使用し、このガラス基板 上に、スパッタリング法により、Gaを2×1021cm た。この際、基板過度を150℃、Ar圧を6mtor r、パワーを7.25kWで成膜した。得られた基板を -3程度の領度で含む2n0膜を膜厚8000A形成し

【0058】アニール後、得られた膜のX線回折測定を (002) ピークが増加していることがわかる。このよ うにして得られたZnO膜を1盟量%の酢酸で240秒 間エッチングし、乾燥後、シート抵抗及びヘイズ率を測 行った。その結果を図5に示す。図5からZnO膜の 200℃で0.5時間、大気中でアニールした。

定した。何られた結果を表りに示す。 [0059] 電流密度 J Sc、開放電圧 V oc、曲線因子 F F、変換効率 nの測定を行った。得られた結果を表9に示す。 [0061] 実施例15

後の方法で蔣膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得 ング時間を60秒間とした。それ以外は実施例14と同 エッチング液として 0.5 重量%塩酸を使用し、エッチ られた結果を表9に示す。

[0066]また、本発明の半붝体素子によれば、上記 本発明の太陽電池用基板上にアモルファスシリコン又は アモルファスシリコン合金のp周、1周及びn層が形成 ことに太陽電池の変換効率が向上した、良好な特性を有 され、さらに該ヵ層上に導電層が積層されてなるため、 するとともに、信頼性の高い素子を、簡便な製造方法、 ひいては低い製造コストで実現できることとなる。

> ング時間を50秒間とした。それ以外は実施例14と同 **様の方法で蒋膜太陽電池を作製し、同様に評価した。得**

られた結果を扱りに示す。

【0063】 功数图5

%の酢酸で210秒間エッチングし、乾燥後、シート抵

抗及びヘイズ率を測定した。得られた結果を装8に示

[0050] このようにして得られたZnO膜を1 **国**量

エッチング徴として 0. 1 重量%硫酸を使用し、エッチ

[0062] 実施例16

【図1】本発明の太陽電池用基板を使用して作製された [図面の簡単な説明]

れ以外は実施例 1 4 と同様の方法で海膜太陽電池を作製

基板上に2n0を形成後、アニールを行わなかった。

、同様に評価した。得られた結果を表9に示す。ま

た、得られた膜のX線回折測定を行った。その結果を図

【図2】本発明の太陽電池用基板における第一層目の透 明苺電膜のX線回折パターンを示した図である。 太陽電池の構造を示す概略断面図である。

【図3】本発明の太陽電池用基板における第二層目の通 【図4】本発明における2層構造の透明尊電膜を備える 明導電膜のX線回折パターンを示した図である。

に実施例14と同様の方法で薄膜太陽電池を作製し、同

隊に評価した。得られた結果を表りに示す。

[0065]

SnO2テクスチャー付ガラスを基板を使用し、この上

[0064] 比較例6

5に示す。

[発明の効果] 本発明によれば、基板表面に、表面に凹

凸を有する透明導電層を備えるため、光鉱散効果による

[図5] 本発明の太陽電池用基板をアニールした場合と 太陽電池用基板の模式断面図である。

しない場合における透明導電膜のX線回折パターンを示 した図である。

【符号の説明】

は、太陽館池の変換効率を向上させることができる。特

こ、表面の凹凸が、0.1~1.2μmの高さを有し、

0. 1~10μmのピッチを有する場合、透明等電膜

短格電流密度を飛躍的に向上させることができ、ひいて

Zn0膜(透明均電膜) 2a 凹凸形状 アモルファスシリコン圏

る場合、なかでもこの透明導電膜が、結晶状態の異なる 遠い層から近い層にかけてC軸配向性が高くなる場合に

2層以上の積層膜でる場合、この透明苺電膜が、基板に は、さらに太陽電池の変換効率を飛躍的に向上させるこ

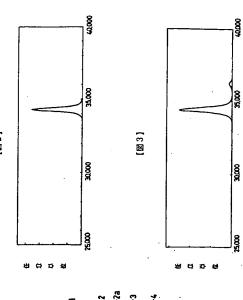
Ga又はA1を不純物として含有するZnO膜であ

東西電極

12a 第二層2n0膜 12b 第一層ZnO膜

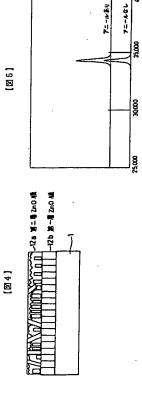
[図2]

[XX



8





フロントページの統単

(72)発明者 大内田 敬 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャーブ株式会社内 (72)発明者 立花 伸介 大阪府大阪市阿倍野区長池町22巻22号 シャーブ株式会社内

(72)発明者 三宮 仁 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャーブ株式会社内 (72)発明者 谷口 浩

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ヤーブ株式会社内

(72)発明者 野元 克彦 大阪府大阪市岡倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内